

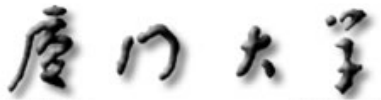
学校编码：10384

学 号：19920101152738

分类号_____密级_____

UDC_____

固气界面上的水热还原法制备石墨烯导电薄膜



硕 士 学 位 论 文

固气界面上的水热还原法制备石墨烯导电薄膜

Fabrication of graphene papers by a hydrothermal method at
solid/gas interface

宋站雨

指导教师姓名：陈 宏 副教授
李 鑫 助理教授

专 业 名 称：机 械 工 程

论文提交日期：2013 年 05 月

论文答辩时间：2013 年 06 月

学位授予日期：2013 年 月

答辩委员会主席：_____
评 阅 人：_____

2013 年 06 月

宋站雨

指导教师：陈宏 副教授
李鑫 助理教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博士

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

石墨烯是由单层碳原子紧密结合形成的二维蜂巢晶格结构,是构建其他维度碳材料的基本模块。由于其异常优异的机械、电学、光学、传热性能,在未来的清洁能源、光电器件、医疗载体等领域中将会有十分广阔的应用。

本论文采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨,然后通过离心清洗、超声分散等步骤得到氧化石墨烯溶液,再用简单的真空抽滤法在醋酸纤维素基底上沉积得到氧化石墨烯薄膜。在优化气体氛围、还原温度、反应时间等因素条件下,对薄膜进行水热还原处理,得到导电性能良好的石墨烯薄膜。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、红外光谱(FT-IR)分析、X 射线衍射分析(XRD)、拉曼(Raman)光谱分析、光电子能谱(XPS)分析等对不同热处理条件下的样品结构进行了表征,分析了水热还原反应各因素对还原效果的影响。

实验结果发现,真空抽滤法制备氧化石墨烯薄膜简单易行,厚度、尺寸可控,薄膜宏观上完整连续、无需支撑,微观上片层结构良好、结合致密。经过水热处理后可以得到还原的石墨烯薄膜,对比红外、拉曼等表征数据发现,水热气体环境对还原效果的影响明显。在氨水环境下的还原最为彻底,且随着氨水浓度的升高,还原产物的电学性能进一步提升。同时,随着还原温度的升高,薄膜电导率逐渐增大。此外,反应时间对氧化石墨烯薄膜的还原也有影响,增加反应时间对还原反应有利,但当水热超过 10 小时以后,还原产物的电导率基本没有变化,测得的最高电导率达到 2170S/m。最后,结合本论文目前的实验工作,对以后的研究提出了一点建议。

关键词: 氧化石墨烯; 石墨烯薄膜; 水热还原

Abstract

Graphene is a kind of two-dimensional material, with six atoms arranged in a regular hexagonal pattern and in a one-atom thickness. It is promising in many areas such as composite materials, clean energies, optoelectronic devices and medicine carriers, due to its outstanding mechanical, electrical, optical, heat transferring properties.

In this paper, graphite oxide and graphene oxide solution were obtained by using the modified Hummers method. Graphene oxide papers were prepared when filtering the graphene oxide solutions through the cellulose acetate membrane. Hydrothermal reduction of graphene oxide papers was conducted and reduction atmosphere, temperature, and reaction time was changed. By optimizing the reduction factors, reduced graphene films with good electrical properties were obtained. Using the field Scanning electron microscope (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations, the structure evolution of the samples under different reduction conditions were revealed and discussed.

Experimental results showed that not only the preparation of graphene oxide papers but also the reduced graphene oxide papers had been successfully realized. Comparing the FTIR and Raman results, it was found that the influence of hydrothermal environment on the reduction effect is remarkable. With the addition of ammonia into the hydrothermal system, the best reduction effect was observed. With higher ammonia concentration, further improved electrical conductivity was got. What is more, electrical conductivity increases gradually with the increase hydrothermal temperature. It was also found that increasing the reaction time is good for reduction reaction. However, when the reduction time exceeds 10 hours, the electrical conductivity showed little change. By optimizing all the reduction parameters, the highest conductivity of 2170 S/m was obtained. Further research should be continued to scrutinize the reduction mechanism of our reduction process and better electrical property should be obtained.

Keywords: Graphene oxide; Graphene paper; Hydrothermal reduction

厦门大学

目 录

第一章 绪论	1
1.1 石墨烯材料	1
1.1.1 石墨烯的发展	1
1.1.2 石墨烯的独特性能	2
1.1.3 石墨烯的制备方法	5
1.1.4 石墨烯的应用前景	11
1.2 石墨烯导电薄膜材料	12
1.2.1 石墨烯导电薄膜概述	12
1.2.2 石墨烯导电薄膜的制备	12
1.3 本论文选题的意义、创新点及主要内容	14
第二章 实验原料和仪器	15
2.1 实验所需原料	15
2.2 实验仪器设备	15
2.3 测试和表征方法	16
2.3.1 透射电子显微镜（TEM）	16
2.3.2 场发射扫描电子显微镜（FESEM）	16
2.3.3 原子力显微镜（AFM）	17
2.3.4 X 射线衍射分析（XRD）	17
2.3.5 拉曼（Raman）光谱分析	18
2.3.6 红外光谱（FT-IR）分析	18
2.3.7 光电子能谱（XPS）分析	19
2.3.8 膜厚和电阻测量分析	19
第三章 氧化石墨烯薄膜的制备与表征	21
3.1 理论背景	21
3.2 氧化石墨烯薄膜的制备	21
3.3 氧化石墨烯薄膜的结构表征	24
3.3.1 微观形貌分析	24

3.3.2 红外光谱分析.....	27
3.3.3 X 射线衍射分析.....	28
3.3.4 拉曼光谱分析.....	29
3.3.5 光电子能谱分析.....	30
3.4 本章小结.....	31
第四章 石墨烯薄膜的制备与导电性能研究	33
4.1 理论背景.....	33
4.2 石墨烯薄膜的制备.....	33
4.3 表征分析.....	34
4.3.1 气体环境的讨论.....	34
4.3.2 还原温度的讨论.....	42
4.3.3 反应时间的讨论.....	46
4.4 本章小结.....	50
第五章 本文总结与展望	52
5.1 全文总结.....	52
5.2 研究展望.....	53
参考文献	54
致谢	60
攻读硕士期间发表的论文和专利	61

CONTENT

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Graphene materials	1
1.1.1 The development of graphene	1
1.1.2 Structure and properties of graphene	2
1.1.3 Preparation method of graphene	5
1.1.4 Application prospect of graphene	11
1.2 Conductive and thin graphene papers	12
1.2.1 Summary of graphene conductive papers	12
1.2.2 Preparation of graphene conductive papers	12
1.3 Significance, innovation points and the main content of this topic	14
Chapter 2 Experimental materials and instruments	15
2.1 Raw materials for experiment	15
2.2 Experimental instruments and equipments	15
2.3 Testing and characterization methods	16
2.3.1 Transmission electron microscopy	16
2.3.2 Field emission scanning electron microscope	16
2.3.3 Atomic force microscope	17
2.3.4 X-ray diffraction analysis	17
2.3.5 Raman spectroscopy	18
2.3.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	18
2.3.7 X-ray photoelectron spectroscopy	19
2.3.8 Thickness measuring and resistance analysis	19
Chapter 3 Preparation and characterization of GO papers	21
3.1 Theoretical background	21
3.2 The preparation of graphene oxide thin papers	21
3.3 Structure characterization of graphene oxide thin papers	24
3.3.1 The microstructure analysis	24

3.3.2	Infrared spectroscopic analysis.....	27
3.3.3	X-ray diffraction analysis	28
3.3.4	Raman spectrum analysis.....	29
3.3.5	Photoelectron spectroscopy analysis.....	30
3.4	Chapter summary.....	31
Chapter 4	Preparation and conductivity of graphene papers.....	33
4.1	Theoretical background.....	33
4.2	The preparation of the graphene papers.....	33
4.3	Characterization analysis.....	34
4.3.1	Discussion of the gas environment.....	34
4.3.2	Discussion of the reduction temperature.....	42
4.3.3	Discussion of the reaction time.....	46
4.4	Chapter summary.....	50
Chapter 5	Summary and outlook.....	52
5.1	The overall summary.....	52
5.2	Research prospect.....	53
References	54
Acknowledgement	60
Publications and Patents	61

第一章 绪论

1.1 石墨烯材料

1.1.1 石墨烯的发展

石墨烯是由单层碳原子紧密结合形成的二维蜂巢晶格结构，是构建其他维度碳材料的基本模块。它可以包裹形成零维富勒烯，卷曲形成一维碳纳米管，或者堆叠形成三维石墨。石墨烯的研究已有六十余年^[1,2,3]，被广泛应用于描述多种碳基材料的属性。随后，人们发现石墨烯为（2+1）维量子电动力学提供了优秀的凝聚态模拟^[4,5]，这促使其成为一个受人欢迎的理论模型。作为三维材料的组成部分，人们不认为石墨烯在自由状态下存在，并认为其倾向于形成如富勒烯、碳纳米管那样的卷曲结构。

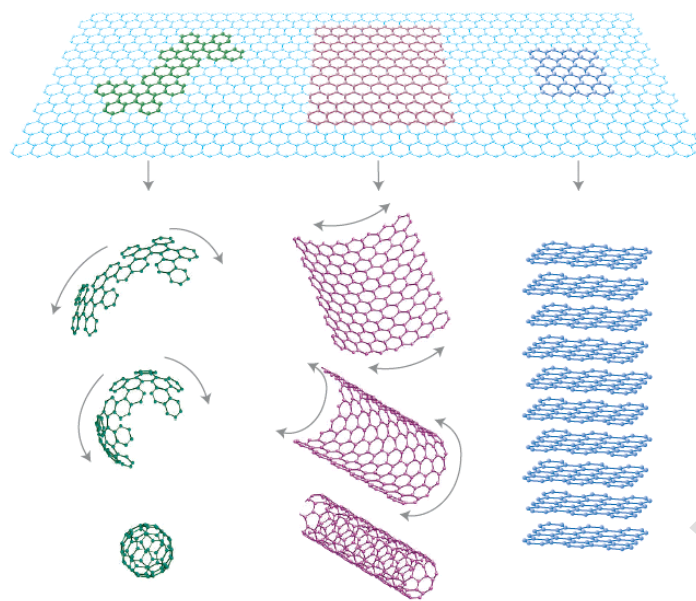


图 1-1 石墨烯及其衍生结构富勒烯、碳纳米管、石墨的示意图^[6]

七十多年前，Landau 和 Peierls 论证了严格意义上二维晶体热不稳定，因此不会在常态下存在^[7,8]。他们的理论指出低维晶格中分散的热波动会引起原子移位，此距离接近任意有限温度下的原子间距^[9]。这个论证后来被 Mermin 延伸^[10]，并被一个综合性实验观测大力支持。实际上，薄膜的溶解温度随着厚度减小而快

速降低，通常情况下，当薄膜的厚度仅有几十个原子层厚度时，会变得不稳定，变成隔离的岛屿或分解^[11,12]。因此，单原子层被认为是三维结构不可分割的部分，通常外延生长在晶格匹配的单晶体上面。没有三维基底时，二维材料被认为不存在。

然而在 2004 年，独立状态下的石墨烯被意外发现^[13,14]，这种二维结构不仅宏观连续，并且表现出高质量的晶体性能。后续的实验证实了它的载流子是无质量的狄拉克费米子^[15,16]，其内部的电荷载体可以移动数千个原子间距而不散射，石墨烯淘金热潮由此展开。

事实上，在透射电子显微镜下观测悬浮的石墨烯片层，可以看到大量波纹结构的存在，振幅大约在 1nm 左右。通过内部碳碳键长的调整，石墨烯得以适应热波动。因此，无论是沉积在基底上面，还是自由独立存在，石墨烯都并不是一个完全平整的完美平面。石墨烯是通过在其表面形成褶皱结构或吸附其他分子物质来维持自身的稳定性，纳米尺度的微观表面粗糙度或许是这种二维晶体具有较好稳定性的根本原因。

1.1.2 石墨烯的独特性能

石墨烯是指单层石墨层片，仅有一个原子尺寸厚，为 sp^2 杂化的碳原子紧密排列形成的蜂窝状晶体结构。石墨烯晶格具有六方对称性，在石墨烯的六方晶格中，每个碳原子具有四个价电子，其中三个价电子形成 sp^2 杂化键，第四个价电子位于 P_z 轨道上，形成三轴向平均分布的 π 键。石墨烯中的碳碳键长约为 0.142nm，连接十分牢固。形象来说，石墨烯看上去就像是一张六边形网格构成的平面，每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围碳原子成键构成正六边形，每个正六方形单元实际上类似一个苯环。单层石墨烯厚度仅为 0.35nm 左右，约为头发丝直径的二十万分之一。石墨烯的结构非常稳定，碳原子之间的连接极其柔韧，受到外力时，碳原子面发生弯曲变形，使得碳原子不必重新排列来适应外力，从而保持了自身结构的稳定性。

石墨烯是一种二维零带隙半导体，具有线性电子分散关系 $H = v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{P}$ (v_F 为费米速度)，近布里渊区的 K 点。石墨烯中的电子遵循狄拉克方程式，有效质量为零。这一性质在 $G_{xy} = \nu e^2/h$ 的磁输运测量中得到验证，其中填充系数 $\nu=4$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博